

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-26590

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月5日

C 30 B 15/00
H 01 L 21/02
21/2086542-4G
7168-5F
7739-5F

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑭ 発明の名称 化合物半導体単結晶の引上方法及び装置

⑮ 特 願 昭59-149122

⑯ 出 願 昭59(1984)7月17日

⑰ 発 明 者 盛 岡 幹 雄 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑱ 発 明 者 清 水 敦 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 川瀬 茂樹

GaAs

Ⅲ-V 族系

流通孔 複数 (図4)

面方位なし

明 細 書

1. 発明の名称

化合物半導体単結晶の引上方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) ルツボ1の中に原料融液4及び液体カプセル剤5を入れ、種結晶9を浸漬して単結晶8を引上げる。L E C法による単結晶引上げに於て、成長すべき単結晶8の直径Dより僅かに大きい内径dを有する筒状隔壁7を、液体カプセル剤5を通して原料融液4の中に浸漬し、該筒状隔壁7の中空部を通して単結晶8を引上げる事により、筒状隔壁7の内部の液体カプセル剤6の高さyを筒状隔壁7の外部の液体カプセル剤5の厚さaより著しく厚くした事を特徴とする化合物半導体単結晶の引上方法。

(2) 単結晶8の肩部が液体カプセル剤6から露出した時の単結晶引上げ中の筒状隔壁7の内部の液体カプセル剤6の上面が筒状隔壁7の外部の液体カプセル剤5の上面より、少くと

も3mm以上高く設定される特許請求の範囲第

(1)項記載の化合物半導体単結晶の引上方法。

(3) 筒状隔壁7の内部の液体カプセル剤6の界面からの高さの最大値βが、外部の液体カプセル剤5の界面からの高さαの2倍以上である特許請求の範囲第(1)項記載の化合物半導体単結晶の引上方法。

(4) 原料融液4、及び液体カプセル剤5、6、15を収容するルツボ1、ルツボ1を支持する下軸3、下軸3を上下移動及び回転運動させる下部駆動機構、種結晶9を下端に取付け単結晶8を引上げる上軸11、上軸11を回転運動及び上下移動させる上部駆動機構、及びルツボ1の周囲に配置された1又は複数のヒータよりなるL E C単結晶引上げ装置において、成長すべき単結晶8の直径Dよりわずかに大きい内径dを有する筒状隔壁7を上軸11に脱着並びに回転自在に取付けた度を特徴とする化合物半導体単結晶の引上装置。

(5) 筒状隔壁7の内径をdmm、長さをLmm、成

長すべき単結晶の直径を $D \text{ cm}$ とする時、筒状隔壁7の寸法を

$$1 + \frac{0.2}{D} \leq \frac{d}{D} \leq \sqrt{2}$$

$$L \geq 10$$

の範囲に定めた特許請求の範囲第(4)項記載の化合物半導体単結晶の引上装置。

(6) 筒状隔壁7の下端に原料融液の流通口14を設けた特許請求の範囲第(4)項記載の化合物半導体単結晶の引上装置。

(7) 筒状隔壁7が下端に原料融液の流通する微小な流通口17を有する底板16を備えた特許請求の範囲第(4)項記載の化合物半導体単結晶の引上装置。

(8) 筒状隔壁7が透明石英の表面に AgN 又は BN をコーティングした材質からなる特許請求の範囲第(4)項記載の化合物半導体単結晶の引上装置。

8. 発明の詳細な説明

料融液からの逃げを防ぐ事ができる。

引上げられた結晶は、液体カプセル剤からさらに上方へ推移してゆく時に、強い不活性気体の対流にさらされ、強く冷却される。液体カプセル剤より上方の温度勾配は大きく、結晶は急速に冷却されるので、熱歪みが起こり易い。

このため、格子欠陥が多数発生する。この単結晶をスライスしてウェハとし、エッチングして、エッチピット密度 (EPD) を測定すると、EPD は $1 \text{ 万}/\text{cm}^2 \sim 10 \text{ 万}/\text{cm}^2$ にも達する。

EPD はもちろん少ない方がよい。従来の LEC 法では、これ以上 EPD を小さくすることは難しい。

液体カプセルは、V 族元素を原料融液に封じこめる機能を持つが、その他に、高い断熱性を有するので、カプセル中の単結晶の急激な冷却を防ぐ、という作用も持っている。

引上げられた単結晶が急激に冷却されるのが、高 EPD の原因となるのであるから、液体カプセルを厚くすれば良い筈である。

(7) 技術分野

この発明は単結晶引上方法とその装置に関する。

化合物半導体単結晶は、GaAs、InP、InAs、GaP、InSb …… など多様な組み合わせがある。この内、V 族元素は解離圧が高いため、ストイキオメトリの単結晶を引上げる事が難しい。

そこで、化合物半導体の引上のためには、LEC 法 (液体封止チヨコラルスキー法) が、最もよく用いられる。

LEC 法は、化合物半導体の原料融液の上へ液体のカプセル剤を存在させ、不活性気体により、数 atm ~ 数十 atm の圧力をかけて、V 族元素の逃げを防止するものである。

液体カプセルは、GaAs の場合は B_2O_3 、GaSb の場合は $\text{NaCl} + \text{KCl}$ を用いる。

LEC 法は、円形ウェハが得られ、半絶縁性の単結晶を成長させる事ができるので、工業的に優れた方法である。

(i) LEC 法の欠点

LEC 法は、液体カプセルにより V 族元素の原

(ii) LEK 法の提案

ヤコブは、GaAs 単結晶の格子欠陥を減少させるための方法について、いくつかの提案をしている。

G. Jacob, How to Decrease Defect Densities in LEC Si GaAs and InP Crystals (Proceeding 2nd International Conference on Semi-Insulating III-V Compounds, Evian, 1982)

ヤコブは、この論文に於て、Liquid Encapsulated Kyropoulos (LEK 法と略記) 法を新しく提案している。

これは、大口径のるつぼを用い、るつぼの中に比較的厚い液体カプセルを形成し、引上げた単結晶は、常に液体カプセルの中にあるようにするのである。単結晶を上方のガスの中へ引上げて冷却するのではないから、結晶中の温度分布はほぼ一様で、熱歪みも殆ど発生しない。このため EPD の少ない単結晶を引上げる事ができる、とヤコブは主張する。

LEC 法で作ったインゴットは、縦長の円柱状の形状をしており、軸に対し直角にスライスする

と、同じ直径のウェハを何十枚もとる事ができる。

しかし、LEK法で作ったインゴットは、直径が大きく、長さは短いから、扁平な、円盤状である。ヤコブが実際に、LEK法で作ったというGaAs単結晶は、中心の張り出した円盤状で、直径が10 cm、長さ(厚さ)が3 cmのものである。

このようなインゴットを軸に対し垂直に切断しても、長さが足りないので、インゴット当りから得られるウェハの数が少ない。このため、工業的には優れた方法とは言えない。

長さが短いのは、液体カプセル層が薄いからである。液体カプセルを厚くすれば、それだけ長いインゴットが得られるはずである。

しかし、液体カプセルは粘性が大きく、又単結晶が回転するので、液体カプセルから強い摩擦力を受ける。LEK法のように大直径のインゴットが、しかも長いインゴットが液体カプセル内で回転するとすれば、粘性抵抗が大きく、インゴットを回転させて、直径制御を行う事が難しくなる。

さらに、口径の大きいるつぼで、厚い液体カプ

セル層を形成しようとするれば、大量の液体カプセル剤が必要となる。これは、無駄の多い方法である。

(4) 3 温度LEC法

温度勾配が強くなりすぎるから、熱歪みが生ずるわけである。

そこで、ヒータを複数個使つて、るつぼ上方の空間の温度勾配を小さくしたLEC法を、本発明者が開発した(特願昭58-154771昭和58年8月26日)。

これは、原料融液を加熱する下部ヒータと、液体カプセルより僅かに上方へ引上げられた結晶を加熱する中間ヒータと、さらに、るつぼから離れて上方へ引上げられた単結晶を加熱し、冷却速度を緩和し、さらに対流を抑えるための上部ヒータ又は上部保温筒を用いる。

このような方法は、引上げた単結晶内部での熱歪みの発生を有効に抑制する事ができるが、新たに次のような問題が現われる。

単結晶の表面が十分冷却されないで、表面か

ら、解離圧の高いAsが抜け出す。このため、表面近くにvoidができたり、Gaがふき出たりする。ひどい時には、結晶表面が溶け落ちる事がある。

As抜けを防止する方策が必要である。

(4) 円筒包囲LEC法

アフターヒーティングを行う事によつて生じた新たな困難を解決するために、引上げるべき単結晶と同じ成分よりなる円筒、又は同じ成分の物質を内面にコーティングした円筒により、単結晶を包囲して、As抜けを防ぎながら、単結晶を引上げる方策が提案された。

特開昭58-186494(昭和58年10月29日公開)がこれである。

GaAs多結晶よりなる円筒の下端が液体カプセル剤の中にあるようにし、円筒の上方は開口している。

円筒の内壁面と、引上げられつつある単結晶の外周面との間隙が狭ければ狭い程良い。この明細書によると、すきまは0.5 mm~5 mm程度にするとある。5 mm以上であると、間隙にガスが入つてき

て、Asが逃げるので効果がない、とある。

円筒包囲LEC法は、円筒からAsが抜けて、狭い間隙を高いAs分圧によつて満すから、単結晶からのAs抜けを防ぎうる、というわけである。

しかし、この方法は、円筒と単結晶の間隙を狭く保持しなければならないので、実際には実行困難である。

単結晶の直径制御を、引上げ速度、回転数、ヒータ温度などを調節して行うが、厳密に同一の直径で、完全な円柱状の単結晶が引上げられるわけではない。

半径にして数mm程度の凹凸の発生は多くの場合、避け難い。もしも、間隙以上の凸部が生じた場合、単結晶が円筒に接触して、引上げがこれ以上実行できないようになってしまう。

(4) 目的

本発明は、少い液体カプセル剤を用いて、しかも、液体カプセルによつて成長結晶の表面が常に覆われるようにした新規なLEC単結晶成長法と装置を与える事を目的とする。

結晶が常に液体カプセル中にある点は、LEK法に似ている。しかし、LEK法のように扁平なインゴットではなく、縦長円柱状のインゴットを作る事を目的としており、しかも液体カプセル剤を大量に必要としない。

附 構 成

本発明は、単結晶を包囲する円筒を用いる。円筒の下端は原料融液の中まで浸漬してある。このため、円筒の内外の液体カプセル剤は、互に流通する事ができない。この点で、前記の円筒包囲LEC法と異なる。

単結晶の直径 D と、円筒の直径 d の差は僅かであるようにする。すると単結晶が原料融液から引上げられてゆくに從つて、液体カプセル剤の液面は、円筒内に於て高まつてゆき、単結晶の表面を覆う事になる。

液体カプセル剤の量は少いが、単結晶の外周と円筒の内周の狭い空間を満たすだけであるから、単結晶のかなり上方まで覆いつくす事ができる。

第5図によつて説明する。これはルツボの中の

カプセル剤の中にある場合にのみ成立する。

単結晶がさらに引上げられ、上面が液体カプセル剤表面に一致した時、 $y = x$ となる。これまで、液体カプセルは、単結晶成長とともに液表面が隆起し続ける。 $y = x$ となつた以後は、 y は一定値 β をとる。 β は y の最大値であつて、(2)式で $x = y$ と置いて得られる。

$$\beta = \frac{a}{1 - \frac{S}{T}} \quad (3)$$

である。結局、液体カプセルの高さ y は、

(I) $0 \leq x < \beta$ のとき

$$y = a + \frac{S}{T} x \quad (4)$$

(II) $\beta \leq x$ のとき

$$y = \beta \quad (5)$$

となる。第6図に、単結晶高さ x を横軸として、液体カプセルの高さ y をグラフによつて示す。

液体カプセル6、5、原料融液4、円筒7、単結晶8を簡単化して示している。

円筒7の内部断面積を T 、単結晶8の断面積を S とする。液体カプセル6と原料融液4の円筒内部の界面 Q を原点とする。

界面 Q からの、単結晶8の高さを x 、液体カプセル6の高さを y とする。

単結晶引上げの前に、液体カプセル剤の厚みが a だけあつたとすると、

液体カプセル剤の容積の保存から、

$y \geq x$ の時

$$T(y-x) + (T-S)x = Ta \quad (1)$$

という式が成立する。これを y に関して解くと、単結晶の引上げ高さ x の函数として、液体カプセルの高さ y が求められる。

$$y = a + \frac{S}{T} x \quad (2)$$

である。

この式は、第5図のように、単結晶が、液体カ

線分 AB が(4)式に対応し、半直線 BX が(5)式に対応する。

(3)、(5)式はもともと a の高さしかなかった液体カプセル剤が実効的に β の高さのものとして、機能する、という事を意味する。

β/a を乗数という。

乗数は、円筒の内断面積と、単結晶の断面積のみによるのであつて、液体カプセル剤の密度、原料融液の密度には全くよらない。

(1)~(5)式は、液体カプセルと原料融液の界面 Q を原点として、 x に対する y の関係を求めた。

次に、ルツボの底面を基準にして、これからの界面 Q の変動、及び円筒外での原料融液4の表面の高さ Z の変動を求める。

最初、原料融液のルツボ底面からの高さを Z_0 とする。単結晶を引上げてゆくと、円筒外での表面高さ Z 、及び円筒内での表面高さ q (Q 点のルツボ底からの距離)も、ともに減少してゆく。

簡単のため、単結晶と、原料融液の密度を同一であるとする。ルツボの断面積を U とする。

原料融液と単結晶に引上げられた分の和は保存されるので、

$$(U-T)Z + Tq + Sx = UZ_0 \quad (6)$$

という式が成立する。右辺は最初の融液量である。左辺第1項は円筒の延長によつてルツボを仕切つた場合の円筒外にある融液量である。左辺第2項は円筒内の融液量である。左辺第3項は結晶化した部分の量である。

液体カプセル剤の密度を ρ 、原料融液の密度を ρ_0 とする。

界面Qにおける円筒内外の、液体の圧力は等しいから、

$$y\rho = (Z - q)\rho_0 + a\rho \quad (7)$$

という式が成立する。左辺は円筒内の液体カプセルによる圧力である。右辺は円筒外で、第1項が原料融液による圧力、第2項が液体カプセルによる圧力である。

(6)、(7)から q を消去し、 Z を、 x と y の函数と

して示した。CDH、GEGである。

x が0から β まで変化する範囲内で、 Z 、 q とも x に比例して減少するが、 q の方が速く減少する(CDとGE)。

x が β より大きくなると、 Z の減少速度は速くなり、 q の減少速度は遅くなる。両者の減少速度は等しくなるから、この部分で平行線となる(DHとEG)。

以上の計算はルツボが完全な有底円筒体とし、断面積 U が $Z=0$ まで一定である事を前提にしているかに見える。

しかし、そうではなく、断面積 U が一定である範囲で正しい式であつて、底部形状は、 Z_0 に含めて考えれば、なんら結果に影響しないのである。

以下、図面によつて説明する。

第1図は本発明の単結晶引上装置の縦断面図であり、これは引上途中の状態を示している。

1はルツボである。例えばバイロリティックボロンナイトライド(PBN)などが用いられる。2はルツボ1を支持するためのサセプタである。これは、例えばグラフアイトによつて製作できる。

して求めると、

$$q = Z - \frac{\rho}{\rho_0} (y - a) \quad (8)$$

$$Z = Z_0 - \frac{xS}{U} + \frac{\rho T}{\rho_0 U} (y - a) \quad (9)$$

である。(4)、(5)から、

(i) $0 \leq x \leq \beta$ の時

$$Z = Z_0 - \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) \frac{S}{U} x \quad (10)$$

$$q = Z_0 + x \left\{ \left(\frac{S}{U} - \frac{S}{T} \right) \frac{\rho}{\rho_0} - \frac{S}{U} \right\} \quad (11)$$

(ii) $\beta \leq x$ の時

$$Z = Z_0 + \frac{\rho S}{\rho_0 U} \beta - \frac{S}{U} x \quad (12)$$

$$q = Z_0 + \frac{\rho \beta}{\rho_0} \left(\frac{S}{U} - \frac{S}{T} \right) - x \frac{S}{U} \quad (13)$$

である。

第6図に、 x の函数としての Z 、 q をグラフに

下軸3は、ルツボ1、サセプタ2を回転昇降自在に支持する。

原料融液4は、化合物半導体の多結晶を融かすか、又は構成要素の単体から直接合成する事によつて得られる。

5は、原料融液4の上方を覆う液体カプセル剤である。

筒状隔壁7の存在が、本発明によつて特徴的な事である。これは、単結晶8を内部に含み、下端は原料融液4の中まで浸漬してある。このため、液体カプセル剤は、筒状隔壁7の内外に分離され、互に流通する事が無い。

第2図では、液体カプセル剤が筒状隔壁7の外側と内側に分けられている。外液体カプセル剤5も、内液体カプセル剤15も同じ高さ a を持つてゐる。

9は種結晶で、11は種結晶を下端に固着した昇降回転自在の上軸である。

上軸11の途中には、筒状隔壁7を上方へ持上げるためのフック10が設けてある。

筒状隔壁7の上方には、上壁が一体となつて形成されているが、この中央には、上軸を通すための通し穴20が開口している。フック10は通し穴20を通らないから、上軸11を成る程度以上に上げてゆくと、フック10に引掛つて、筒状隔壁7が持上げられる。

チャンバ13は高圧に耐える容器で、これら装置の全体を覆っている。この中には、不活性ガス、窒素ガスなどが充填される。

チャンバ13の斜め上方から覗き窓12が設けてあり、ルツボ1の内部、引上つた単結晶を観察できるようになっている。

加熱保温機構に関しては、この発明は任意である。

この例では、2つのヒータH1、H2、と保温筒H3を使っている。

下部ヒータH1は、原料融液4を主に加熱する。

中間ヒータH2は、液体カプセル剤5、15と引上げられつつある単結晶8を加熱する。

保温筒H3は、ルツボ上方の空間を包囲してお

り、この空間から熱が散逸するのを防ぎ、温度勾配を小さくしている。引上げられた単結晶8は、この空間で冷却されるが、保温筒H3により、急激な冷却が防止できるので、熱応力の発生も小さい。

保温筒H3はヒータにする事もできる。

ヒータのパワーを適当に制御することにより任意の温度環境を形成することができる。

本発明の特徴は、単結晶8を包囲する筒状隔壁7を用い、単結晶8が成長するに従つて、液体カプセルの液面が上昇するようにし、単結晶の表面を、少い液体カプセル剤によつて覆うところにある。ヒータの多段構造は、本発明にとつて必ずしも必須の要件ではない。1段ヒータのLEC装置にも本発明を適用する事ができる。

筒状隔壁は、例えば透明石英の表面にA₂N、BNをコーティングした材質から作ることができる。

の 作 用

ルツボ1の中に、原料融液を作るべき原料と、液体カプセル剤を入れる。原料は、Ⅲ族、Ⅴ族の

単体元素と、適当なドーパント元素であつてもよい。この場合は、Ⅲ-Ⅴ族化合物をルツボ中で直接合成する。また原料は化合物の多結晶であつてもよい。

容器内に、不活性ガス又は窒素ガスを充填し、高圧に保つ。ヒータに通電し、ルツボ1内の液体カプセル剤と、原料を融かす。上軸11を下げてゆき、筒状隔壁7をルツボ1の中へ浸漬する。筒状隔壁7の下端がルツボ1の下底に当り、筒状隔壁7はルツボ1の中に立つようになる。フック10と筒状隔壁7の上壁とが離れる。上軸11の下端に予め取付けられた種結晶9を、ルツボ1内の原料融液4の中に漬けて、上軸11を回転させながら引上げると、種結晶9に依りて単結晶が引上げられる。

第2図は、筒状隔壁7をルツボ1内へ降した状態を示す。

液体カプセルは、外液体カプセル剤5と内液体カプセル剤15とに分けられるが、高さは同一である。

単結晶8の直径Dが、筒状隔壁7の内径dに近い値になるよう直径制御する。

すると、第5図に示したように、筒状隔壁7で囲まれた部分の液体カプセル剤が単結晶8によつて、上方へ押上げられる。

単結晶の高さxに比例して、液体カプセルの高さyも上昇してゆき、単結晶の表面を常に覆うようになる。

単結晶の高さxが、もとの液体カプセルの高さαに、乗数を掛けた高さβに達した時、液体カプセルの上昇が停止し、同時に、液体カプセルの上面から、単結晶の肩部が露呈してくる。

単結晶8が引上げられるとともに、原料融液4の液面Zが下降してくる。原料融液は、筒状隔壁7の外から内側へ、下端近くの流通口14を経て流入する。

このように、原料融液は流通できるが、液体カプセル剤は、筒状隔壁7によつて遮断されている。

筒状隔壁7の下端を通つて原料融液が流入できるならば、流通口14は不要である。

その後、液体カプセル剤6から、単結晶の上方の部分が徐々に抜け出てゆくことになる。しかし、この時は、既に単結晶の温度が十分に下つているから、As 抜け、P 抜けなどの現象は起らない。

さらに上軸11を回転させながら引上げてゆくと、フック10が筒状隔壁7の上壁に当たり、これを上方へ持上げてゆく。第1図はこの途中の状態を示しているのである。

さらに、単結晶を引上げてゆくと、筒状隔壁7の流通口14が、内液体カプセル剤6の中へ入る。すると、内液体カプセル剤6は、外側へ流れ出し、高さが低くなる。しかし、外液体カプセル剤5の表面まで低くなるわけではない。

内外の原料融液と液体カプセル剤の界面の差 h ($(Z-q)$ に等しい) の定数倍 H だけ、内液体カプセル剤6の方が高い。 H は、

$$H = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \cdot h \quad (14)$$

によつて与えられる。

良い。

液体カプセルは B_2O_3 である。

B_2O_3 中の温度勾配は $20 \sim 200$ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。最も良いのは 50 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。

液体カプセル上方の不活性気体中の温度勾配は $5 \sim 50$ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ とする。好ましくは、 10 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。

結晶冷却ゾーンの温度は $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ とし、 $H3$ により制御する。好ましくは 850 $^{\circ}\text{C}$ とする温度勾配は $0 \sim 20$ $^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ である。

(2) 基本成長条件

ルツボの内径は6インチ (152mm) とする。

チャージ量は、最高級 GaAs 多結晶を 4kg チャージする。但し、Ga と As から直接合成しても良い。

窒素ガス圧は $2 \sim 50$ 気圧である。例えば 5 気圧で良い。

通常の LEC 法では、ガス圧力が 10 気圧以下では、As 抜けが著しく、 $15 \sim 20$ 気圧以上にしなければならぬが、本発明では、ゆるい温度

GaAs の場合、原料融液の密度 ρ_0 を 5.8 、 B_2O_3 の密度を 1.6 として、

$$H = 2.8 h \quad (15)$$

である。

さらに、単結晶を引上げると、下端が、原料融液4、及び液体カプセル剤6から離れる。

ルツボの上方へ持上げられた状態で冷却されるから、液体カプセル剤が附着したままで冷えるという心配はない。

B_2O_3 がついたまま冷えると、結晶を圧迫し結晶にクラックが入りやすい。

例 実施例 1

GaAs の単結晶引上を例として説明する。

(1) 基本的温度条件

$H1$ 、 $H2$ は抵抗加熱式ヒータ (カーボンヒータ) とする。ヒータ $H1$ の外側温度は 1200°C 、ヒータ $H2$ の外側温度は 1000°C とした。

$H3$ はヒータにしてもよいし、保温材にしても

勾配であつても、As 抜けは殆ど起らない。このため 2 気圧でも十分である。

引上速度 $2 \sim 15\text{mm}/\text{H}$

好ましくは $10\text{mm}/\text{H}$

上軸回転数 $2 \sim 40\text{rpm}$

好ましくは 10rpm

下軸回転数 $2 \sim 40\text{rpm}$

好ましくは 12rpm

(3) 原料、液体カプセル、ルツボ

原料は GaAs 多結晶 4000g

不純物として In 60g

(これは In の偏析係数を 0.1 とした場合結晶肩部の In 濃度が $5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ となる量である)

液体カプセル B_2O_3 550g

(これは融溶した時、このルツボでの平均厚さが 18mm になる量である)

筒状隔壁の内径 d 88mm

成長結晶の直径 D $79 \pm 1\text{mm}$

これらから断面積 T 、 S 、 U などを求めると、

筒状隔壁 T	61 cm ³
単結晶 S	49 cm ³
ルツボ U	181 cm ³

である。密度は

$$\rho_0 = 5.8 \text{ g/cm}^3 (\text{GaAs})$$

$$\rho = 1.6 \text{ g/cm}^3 (\text{B}_2\text{O}_3)$$

である。液体カプセルの厚さ a は

$$a = 1.8 \text{ cm}$$

(9)で決まる乗数は、5.1である。

内液体カプセルの液面高さの最大値 β は

$$\beta = 9.1 \text{ cm}$$

で与えられる。

つまり、単結晶はその高さ x が、この値に達するまでは、完全に液体カプセルに覆われている、という事である。 x が β を越えても、下部の β の長さだけは液体カプセルに覆われている。

このような条件で、 $79 \pm 1 \text{ mm}$ の GaAs 単結晶を引上げた。

が、本出願人による特開昭 58-172291 (昭和 58 年 10 月 11 日公開)によつて始めて明らかにされたものである。

浮きルツボ法と、本発明とを組合わせたものを、第 4 図に示す。

筒状隔壁 7 の底板 16 には、微細な流通口 17 がある。この流通口 17 は、原料融液を少しずつ通すが、微細であるので、内、外に於て濃度分布が平衡しないようになつている。

外側の原料融液 4 には、純粋な GaAs だけを入れる。

内側の原料融液 18 には、GaAs と、In を 1.5wt% だけ添加する。

In の偏析係数は 0.1 であつて、1 より小さいが、このようにすると、In の濃度が引上げとともに上昇するということはない。

反対に、In の濃度は低下してゆくが、偏析係数が小さいので、この変動は少い。

内側の原料融液が単結晶になつて減少すると、外側の原料融液 4 から、GaAs だけが入ってくるか

In の偏析による组成的過冷却を避けるために、引上速度は、第 8 図に示すような、速度プログラムを採用した。

横軸は種づけ後の成長時間で縦軸は引上速度である。単調減少する曲線で、最初 10 mm/H であるが、10 時間後には、 5 mm/H に減少している。

このようにして、長さが 15 cm の GaAs 単結晶を引上げた。重量は 8820 g であつた。

こうして得られたインゴットの肩部及び中央部を切断し、EPD を測定した。いずれも、周辺部 10 mm とウェハ中心部とを除いて、EPD は 1000 cm^{-1} 以下であつた。

また、5 気圧という低い圧力で成長させたにもかかわらず、結晶表面の thermal damage は無視しうる程度であつた。

例 実 施 例 I

筒状隔壁 7 を有底の筒体とし、原料融液 4 の流通の自由度を制限し、不純物濃度のゆらぎを抑えることもできる。

これは、浮きルツボ法と本発明者が呼んでいる

ら In の濃縮が起らないのである。

このため、In の濃度の均一な単結晶が得られる。

最後に筒状隔壁 7 を引上げると、流通口から、原料融液 18、液体カプセル剤 6 が流れ落ちる。冷却時に、結晶が液体カプセルから圧縮応力を受けない。

この点を簡単に説明する。

融液中の不純物重量を m 、融液重量を L 、単結晶重量を G 、不純物の偏析係数を k とする。

第 1 図、第 2 図のような場合は、固液界面で

$$-\frac{dm}{dG} = k \frac{m}{L} \quad (16)$$

という式が成立する。 L は変数である。

第 4 図の場合は、浮きルツボ内、ここでは筒状隔壁内の融液の重量を l 、外の融液重量を L とすると、

$$-\frac{dm}{dG} = k \frac{m}{l} \quad (17)$$

という式が成立する。 ℓ は定数である。

いずれの方法であつても、単結晶重量 G と、融液重量 L の和は一定であるから、

$$dG + dL = 0 \quad (18)$$

である。

第1図、第2図の通常のLEC法の場合、(16)、(18)から、不純物濃度 c は

$$c = c_0 (1-g)^{k-1} \quad (19)$$

となる。 g は固化率で、

$$g = \frac{G}{L_0} \quad (20)$$

によつて定義される。 c_0 、 L_0 は最初の不純物濃度、融液重量である。

第4図の浮きルツボLEC法の場合、(17)、(18)から、

$$S = \frac{\pi}{4} D^2 \quad (22)$$

$$T = \frac{\pi}{4} d^2 \quad (23)$$

である。乗数は $1/(1-S/T)$ で与えられるが、これは2以上あることが望ましい。先程の実施例では、5が乗数であつた。

従つて、

$$\frac{d}{D} \leq \sqrt{2} \quad (24)$$

である。結晶と隔壁の隙間は、結晶の直径変動がありうるので、1mm以上あることが望ましい。従つて、

$$d \geq D + 0.2 \quad (25)$$

ゆえに、

$$1 + \frac{0.2}{D} \leq \frac{d}{D} \leq \sqrt{2} \quad (26)$$

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{kL_0 g}{\ell}\right) \quad (21)$$

である。

$k = 0.1$ とし、例えば固化率 g を0.9とすると、(19)式による濃度変化は、約8倍である。著しく

増大する。

例えば L_0/ℓ を7とし、 $g = 0.9$ とすると、(21)式による濃度変化は、約0.5である。

少し減少するが、変動は少い。

(4) 考 察

第6図に於て、単結晶の引上げ量 x の函数として、内液体カプセルの高さ y 、外の原料融液のルツボ底からの高さ Z 、内の原料融液のルツボ底からの高さ q などをグラフに示してある。

$x = \beta$ は、単結晶の肩部が液体カプセルの上から露出しはじめる高さである。 β は液体カプセルの最終的な高さであり、単結晶の下方から長さ β だけは、必ず液体カプセルによつて覆われる。

単結晶の直径 D と、筒状隔壁の直径 d の比が乗数 $\beta/2$ を決定する。

となる。

引上げるべき単結晶の長さ l_c は、この方法では10mm以上ある時に特に有効である。

β が10mm程度あれば、単結晶を殆ど常に液体カプセルによつて覆うことができる。

この場合

$$\frac{a}{1 - \frac{S}{T}} \geq 10 \quad (27)$$

である。

フック10の設定について説明する。

単結晶の高さ x が r に達した時、フック10が筒状隔壁7の上壁に当つてこれを持上げはじめるとする。

筒状隔壁7はこれ以後、 x と同一の速さで上昇する。そこで隔壁7の下端とルツボ底との距離を w とする。 x が r に達するまで $w = 0$ である。

$x \geq r$ のとき

$$w = x - r \quad (28)$$

である。

第6図に筒状隔壁7の上昇量 w も書きこんである。F G Hの直線が w である。直線 w と、 q 、 Z との交点をG、Hとしている。

筒状隔壁7の下端に流通口14がなければ、交点Gに於て、筒状隔壁7の下端が液体カプセルと原料融液の界面Qに対する。この直後に、内液体カプセル剤6が筒状隔壁7の下端を通つて外部へ流出し始める。つまり内液体カプセル剤の高さが減少し始める。

もしも、これ以後も単結晶引上げを続行したとすると、H点で、内外の液体カプセル剤6、5の表面高さの差がなくなる($y = a$)。

破線によつて、内液体カプセル剤6の高さ y の、G H間に対応する変化を示す。

従つて、本発明による引上げはG点に対応する $x = \delta$ 点で中止すべきなのである。

G点が、結晶最大固化率 g を決定する。

高い固化率 $g(g \rightarrow 1)$ まで結晶成長を継続させたいとするならば、 r を大きくする必要がある。

- (4) 液体カプセル剤がもとの高さ a の何倍もの高さになつて単結晶を覆うので、液体カプセル剤の実効的な分量が増加したのと同じことになる。このため、液体カプセル剤の量を節減できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の単結晶引上装置の縦断面図で、引上の途中の状態を示している。

第2図は単結晶引上装置の縦断面図で、種結晶を浸漬する前の状態を示している。

第3図は種づけ後の引上げ速度プログラムのグラフ。

第4図は他の実施例に係る単結晶引上装置の縦断面図。

第5図はルツボ中の原料融液、液体カプセル、円筒、単結晶の高さの関係を説明するための断面図。

第6図は単結晶の引上げ高さ x を横軸とし、縦軸に液体カプセルの高さ y 、円筒内の原料融液のルツボ底よりの高さ q 、円筒外の原料融液のルツボ

つまり、筒状隔壁の高さを大きくして、単結晶引上げの終期の近くに、フック10がこれを吊上げるようにするとよい。

筒状隔壁の上昇による最大固化率の制限を外すために、筒状隔壁7が全く上軸11によつて吊り上げられないようにしてもよい。この場合、常にルツボ底に筒状隔壁が接触していることになる。

例 効 果

- (1) 引上げられた単結晶は、液体カプセルによつて表面が覆われるから、温度が高くても表面から、V族元素が抜ける、という事はない。
- (2) 縦長の円柱形単結晶を得るので、デバイス加工する際に、形状的に有利である。
- (3) 単結晶の直径 D と、隔壁の内径 d の差は小さい方がよい。これは、乗数を大きくするためである。しかし、間隙には液体カプセルが充填されており、これによつてV族元素の抜けを防ぐものであるから、先に述べた円筒包囲L E C法のように、ガスの流通を防ぐため、間隙を狭くする、という困難から免れている。

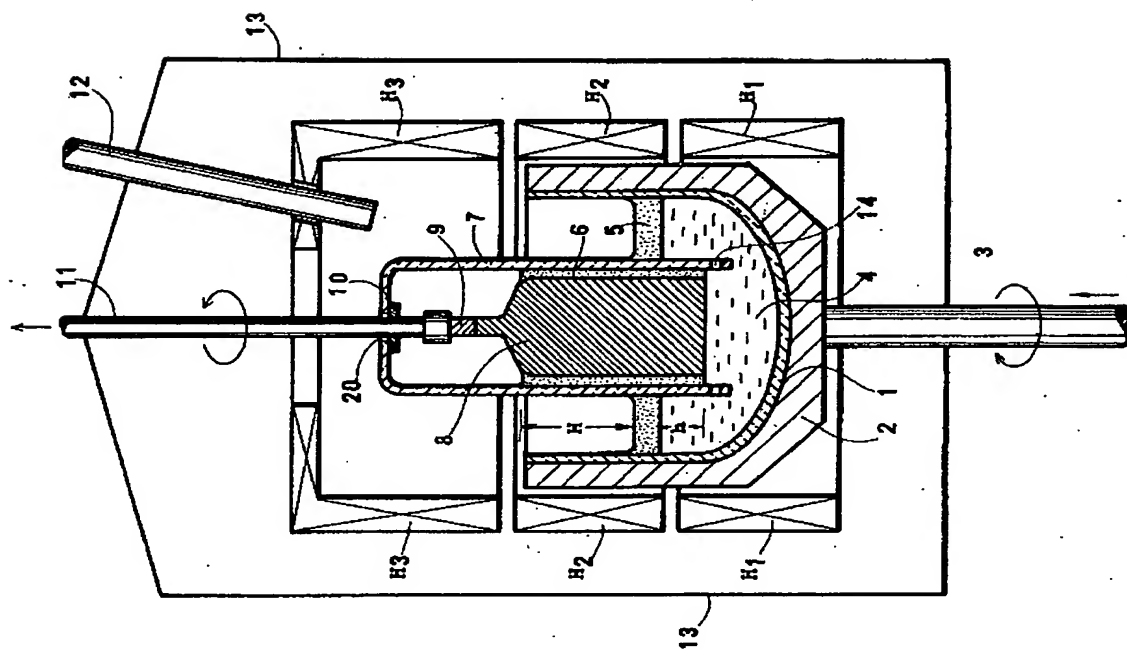
ポ底よりの高さ Z 、筒状隔壁のルツボ底からの距離 w などを示したグラフ。

- | | | |
|--------|-------|-----------|
| 1 | | ルツボ |
| 2 | | サセブタ |
| 3 | | 下 軸 |
| 4、18 | | 原料融液 |
| 5、6、15 | | 液体カプセル剤 |
| 7 | | 筒状隔壁 |
| 8 | | 引上げられた単結晶 |
| 9 | | 種 結 晶 |
| 10 | | フック |
| 11 | | 上 軸 |
| 12 | | 覗き窓 |
| 13 | | チャンバ |
| 14、17 | | 流通口 |
| 16 | | 筒状隔壁の底板 |

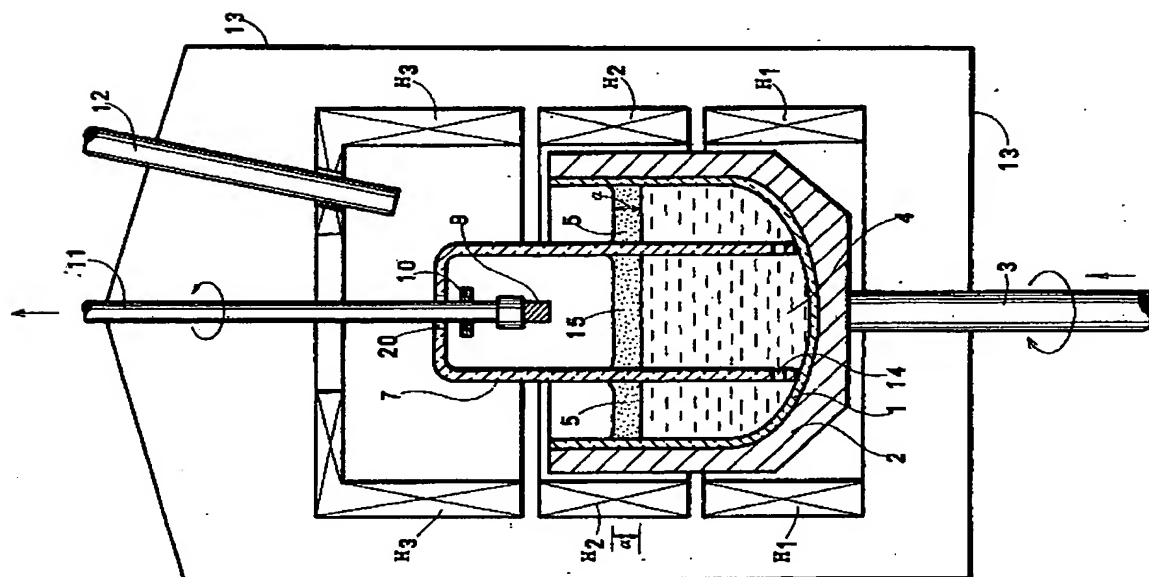
発 明 者

盛 岡 幹 雄
清水 教

第 1 図

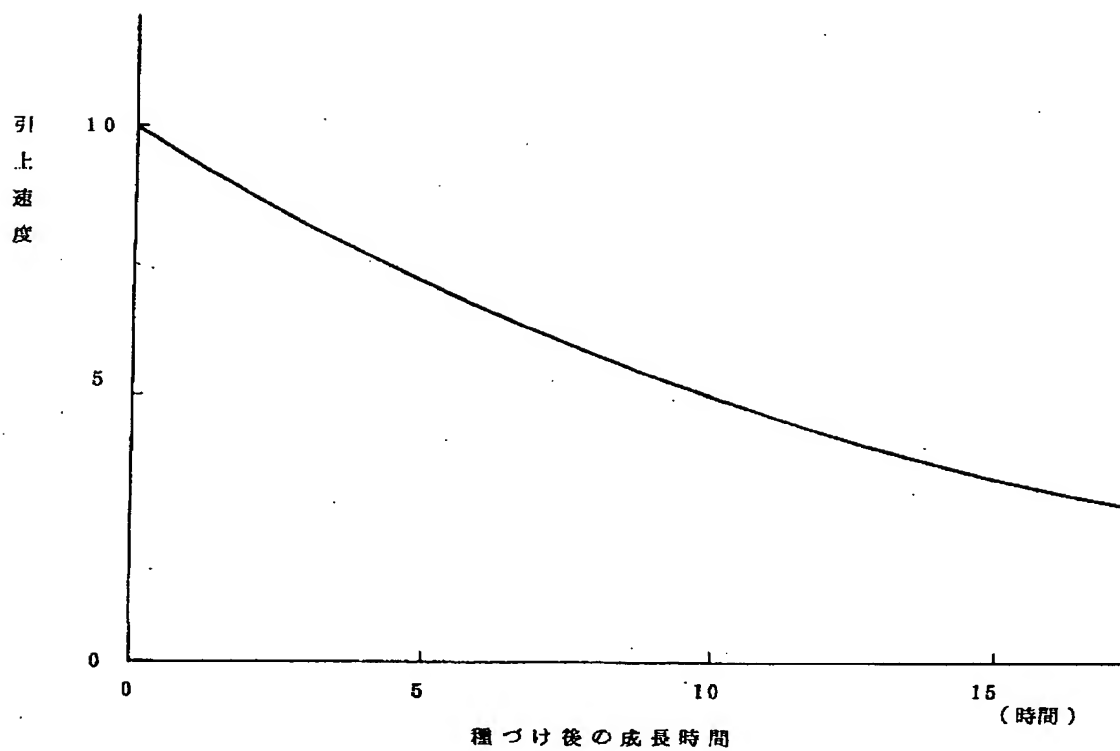


第 2 図

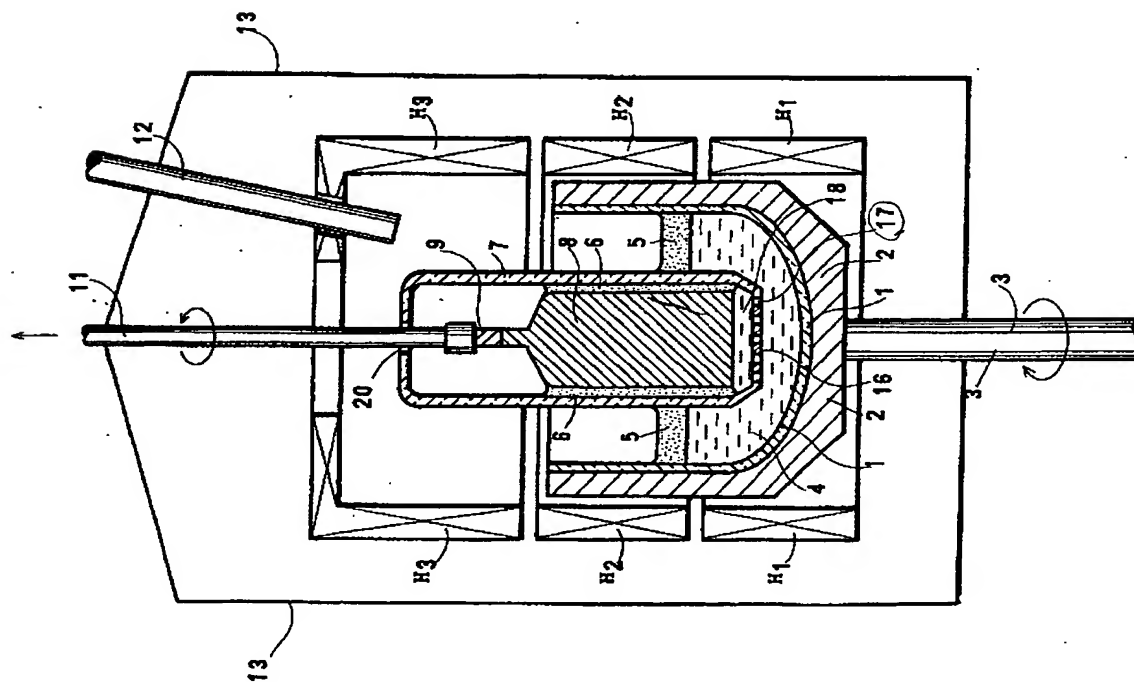


(mm / 時)

第 3 図



第 4 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.